УДК 530.145

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ФТОРАЛКАНОВ

А.В. Котомкин, Ю.Д. Орлов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет»; 170100, Тверская область, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33; e-mail: prospectpobedy@mail.ru

Создание корреляционной модели «строение-свойство» для фторалканов требует расширения базы значений Δ*Hf0* для формирования обучающего множества. В работе рассчитаны энтальпии образования фторзамещенных изобутана C4HmFk, где ,  и неопентана C5HmFk, , .

Ключевые слова: термодинамические свойства, энтальпия образования, фторалканы, изобутан, неопентан.

Органические соединения фтора широко применяются в промышленности, на их основе производят фреоны, тефлоны, термо- и химически стойкие материалы, материалы для медицины и т.д. В то же время для этих веществ недостаточно экспериментальных данных по термодинамическим характеристикам, важнейшей из которых является стандартная энтальпия образования из простых веществ Δ*Hf0*. Так, в [1] имеются значения Δ*Hf0* только для 14 соответствующих соединений. В [2] методом G-4 найдены значения энтальпий образования для молекул фторпропанов и фторэтанов, в [3] для фторбутанов. Недостаток реперных значений Δ*Hf0* и сильное индуктивное влияние атомов фтора [4] являются основными трудностями для построения надежной корреляционной модели «строение-свойство».

Целью данной работы является поиск энтальпий образования фторзамещенных изобутана C4H*m*F*k*, где 0≤*m*≤9, *k* = 10-*m* и неопентана C5H*m*F*k*, 0≤*m*≤11, *k* = 12-*m*.

Для расчета энтальпии образования Δ*Hf0* молекул $ΔfH0(М)$использовалось соотношение:

 , (1)

где *H*(*A*) и *H*(*M*) – соответственно энтальпии атомов *A* составляющих соединение *M* и энтальпии соединения, Δ*Hf0*(*A*) – энтальпия образования атомов. Значения *H*(*A*) и *H*(*M*)$H(М)$ были получены методом G-4 [5]. Значения Δ*Hf0*(A) взяты из [1]: Δ*Hf0*(F) = 79,34 кДж/моль, Δ*Hf0*(H) = 218 кДж/моль, Δ*Hf0*(C) = 716,67 кДж/моль. Все рассчитанные в работе величины Δ*Hf0* приведены в Таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Рассчитанные значения энтальпий образования Δ*Hf0*фторзамещенных изобутана, в кДж/моль.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Молекула | Δ*Hf0* | Молекула | Δ*Hf0* |
| (CH3)2-(CH)-(CH2F) | -321,6 | (CH3)2-(CF)-CH2F | -533,5 |
| (CH3)-(CH)-(CH2F)2 | -504,6 | (CH3)-(CF)-(CH2F)2 | -706,9 |
| (CH3)2-(CH)-(CHF2) | -551,7 | (CH3)2-(CF)-(CHF2) | -751,2 |
| (CH2F)3-(CH) | -684,1 | (CH2F)3-(CF) | -877,8 |
| (CH3)-(CH)-(CHF2)(CH2F) | -730,5 | (CH3)-(CF)-(CHF2)(CH2F) | -926,8 |
| (CH3)2-(CH)-(CF3) | -801,6 | (CH3)2-(CF)-(CF3) | -999,1 |
| (CHF2)-(CH)-(CH2F)2 | -898,4 | (CHF2)-(CF)-(CH2F)2 | -1080,6 |
| (CH3)-(CH)-(CH2F)(CF3) | -977,9 | (CH3)-(CF)-(CH2F)(CF3) | -1165,9 |
| (CH3)-(CH)-(CHF2)2 | -947,3 | (CH3)-(CF)-(CHF2)2 | -1125,3 |
| (CH3)-(CH)-(CHF2)(CF3) | -1196,2 | (CH3)-(CF)-(CHF2)(CF3) | -1372,5 |
| (CHF2)2-(CH)-(CH2F) | -1111,0 | (CHF2)2-(CF)-(CH2F) | -1281,2 |
| (CH2F)2-(CH)-(CF3) | -1147,3 | (CH2F)2-(CF)-(CF3) | -1325,2 |
| (CHF2)3-(CH) | -1324,6 | (CHF2)3-(CF) | -1479,7 |
| (CH3)-(CH)-(CF3)2 | -1435,7 | (CH3)-(CF)-(CF3)2 | -1609,1 |
| (CH2F)(CHF2)-(CH)-(CF3) | -1359,5 | (CH2F)(CHF2)-(CF)-(CF3) | -1526,9 |
| (CHF2)2-(CH)-(CF3) | -1569,9 | (CHF2)2-(CF)-(CF3) | -1724,6 |
| (CH2F)-(CH)-(CF3)2 | -1597,6 | (CH2F)-(CF)-(CF3)2 | -1763,2 |
| (CHF2)-(CH)-(CF3)2 | -1808,3 | (CHF2)-(CF)-(CF3)2 | -1961,5 |
| (CF3)3-(CH) | -2037,9 | (CF3)3-(CF) | -2191,6 |
| (CH3)3-(CF) | -356,8 |  |  |

Таблица 2. Рассчитанные значения энтальпий образования Δ*Hf0* фторзамещенных неопентана, в кДж/моль.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Молекула | Δ*Hf0* | Молекула | Δ*Hf0* |
| (CH3)3-C-(CH2F) | -356,5 | (CH3)-C-(CF3)(CHF2)(CH2F) | -1399,5 |
| (CH3)2-C-(CHF)2 | -535,3 | (CH2F)3-C-(CF3) | -1353,4 |
| (CH3)3-C-(CHF2) | -586,2 | (CH2F)2-C-(CHF2)(CF3) | -1562,9 |
| (CH3)3-C-(CF3) | -835,4 | (CH3)(CH2F)-C-(CF3)2 | -1635,0 |
| (CH3)2-C-(CH2F)(СHF2) | -764,3 | (CH2F)-C-(CF2)3 | -1536,1 |
| (CH3)-C-(CH2F)3 | -721,3 | (CH3)-C-(CHF2)2(CF3) | -1612,8 |
| (CH2F)4-C | -899,5 | (CH3)-C-(CHF2)(CF3)2 | -1842,9 |
| (CH3)-C-(CHF2)(CH2F)2 | -929,2 | (CH2F)2-C-(CF3)2 | -1790,0 |
| (CHF2)2-C-(CH3)2 | -975,3 | (CHF2)4-C | -1745,2 |
| (CH3)2-C-(CH2F)(CF3) | -1012,1 | (CH2F)-C-(CHF2)2(CF3) | -1769,6 |
| (CH3)2-C-(CHF2)(CF3) | -1232,0 | (CH3)-C-(CF3)3 | -2078,6 |
| (CH3)-C-(CH2F)(CHF2)2 | -1160,0 | (CH2F)-C-(CHF2)(CF3)2 | -1960,0 |
| (CH3)-C-(CH2F)2(CF3) | -1176,9 | (CHF2)3-C-(CF3) | -2005,2 |
| (CH2F)3-C-(CHF2) | -1103,3 | (CH2F)-C-(CHF2)(CF3)2 | -2234,5 |
| (CH3)-C-(CHF2)3 | -1373,7 | (CH2F)-C-(CF3)3 | -2195,9 |
| (CH2F)2-C-(CHF2)2 | -1326,6 | (CF2H)2-C-(CF3)2 | -2436,9 |
| (CH3)2-C-(CF3)2 | -1470,4 | (CF2H)-C-(CF3)3 | -1790,0 |

Всего в работе найдены значения Δ*Hf0* для 73 разветвленных молекул фторалканов. Полученные величины планируется использовать для построения корреляционной модели «строение-свойство».

**Литература**

1. NIST chemistry webbook, NIST standard reference database number 69. Available at: http://webbook.nist.gov. (accessed 1.01.2024). DOI: 10.18434/T4D303.
2. А.В. Котомкин, Ю.Д. Орлов Квантово-механический расчет структурных и энергетических характеристик С2 и С3 фторалканов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 456-464.
3. А.В. Котомкин, Ю.Д. Орлов, Е.М. Чернова Квантово-механический расчет структурных и энергетических характеристик фторзамещенных бутана // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2024. –№ 1. – С. 20-29. DOI: 10.26456/vtchem2024.1.3
4. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Исследование электронных параметров и электрооотрицательностей групп радикалов монофторалканов CH3-(CH2)n-C\*HF // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2014. № 2. С. 76-81.
5. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory, The Journal of Chemical Physics, 2007, vol. 126, issue 8, pp. 084108-1-084108-12. DOI: 10.1063/1.2436888.

ENTHALPY OF FORMATION OF BRANCHED FLUORINALCANES

A. Kotomkin, Yu. Orlov

Tver State University, e-mail: prospectpobedy@mail.ru

Creating of the correlation structure – property relationship model for fluoroalkanes require the expanding of the Δ*Hf0* database to form a training set. The enthalpy of formation (Δ*Hf0*) of molecules fluorinated isobutane C4HmFk, where 0≤m≤9, k = 10-m and neopentane C5HmFk, where 0≤m≤11, k = 12-m has been calculated by the G4 method.

Key words: thermodynamic properties, enthalpy of formation, fluorine alkanes, neopentane, isobutane.